

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-249815

(43)Date of publication of application : 22.09.1997

(51)Int.Cl.

C09B 47/30

C09B 47/04

G01N 21/78

G01N 31/22

(21)Application number : 08-057830

(71)Applicant : EBARA CORP

(22)Date of filing : 14.03.1996

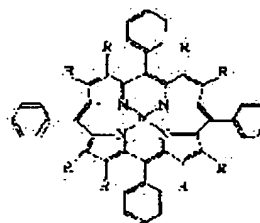
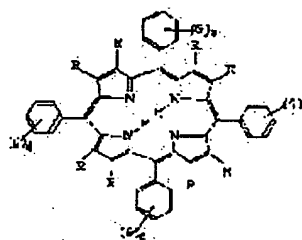
(72)Inventor : TANAKA KAZUNARI
IGARASHI CHIAKI
SADAOKA YOSHIHIKO

(54) GAS DETECTING MATERIAL USING GA-REACTIVE COLORING MATTER, DETECTION USING THE MATERIAL AND DETECTOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a gas detecting material capable of extending the measurable concentration range for a gas to be detected (i.e., dynamic range) by incorporating a matrix polymer with a plasticizer as a sensitivity regulator and a gas-reactive coloring matter.

SOLUTION: This material comprises (A) a gas-reactive coloring matter consisting of metal complex of a tetraphenylporphyrin (derivative) of formula I or formula II (R is H, a halogen, nitro, cyano, etc.; G is a halogen, OH, sulfonic acid group, etc., substituted on each of four phenyl groups present, (a), (b), (c) and (d) are each 0-5; M is a transition metal), (B) at least a matrix polymer (e.g. ethyl cellulose) and (C) a sensitivity regulator (e.g. a plasticizer such as diethylhexyl phthalate). By using this material, at least one gas among halogen gases, hydrogen halide gases, acidic gases, oxidative gases, basic gases and organic acid gases is detected.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 9 - 2 4 9 8 1 5

(43) 公開日 平成9年 (1997) 9月22日

(51) Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 B	47/30		C 0 9 B	47/30
	47/04			47/04
G 0 1 N	21/78		G 0 1 N	21/78 Z
	31/22	1 2 1		31/22 1 2 1
審査請求 未請求 請求項の数 3			OL	(全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平8-57830

(22) 出願日 平成8年 (1996) 3月14日

(71) 出願人 000000239

株式会社荏原製作所

東京都大田区羽田旭町11番1号

(72) 発明者 田中 一成

神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株式
会社荏原総合研究所内

(72) 発明者 五十嵐 千秋

神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株式
会社荏原総合研究所内

(72) 発明者 定岡 芳彦

愛媛県松山市道後一万9丁目11番地

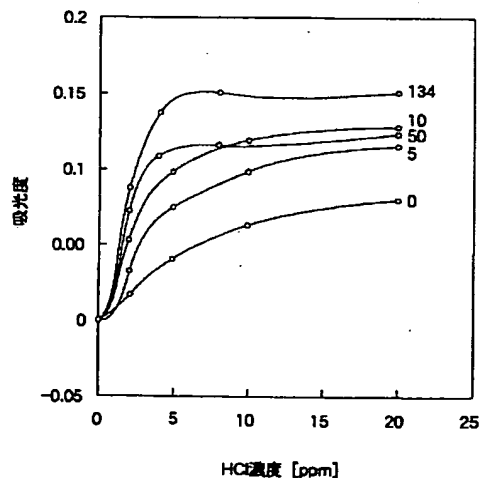
(74) 代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

(54) 【発明の名称】 ガス反応性色素を用いるガス検知材、該検知材を用いた検知方法および検知装置

(57) 【要約】

【課題】 発色スペクトルピーク変化量と被検ガスの濃度変化量との関係が一次直線的になる被検ガスの濃度範囲を広く、かつ発色スペクトルピークが飽和する高さを大きくして、被検知ガスの測定可能濃度範囲を広げることができるガス検知技術を提供する。

【解決手段】 ガス反応性色素を用いたガス検知材であって、少なくともマトリクスポリマ及び感度調節剤を有することを特徴とし、被検知ガスに該検知材を接触させ生ずる色変化を測定する方法、及び被検知ガスの通路に該検知材を配置した装置。



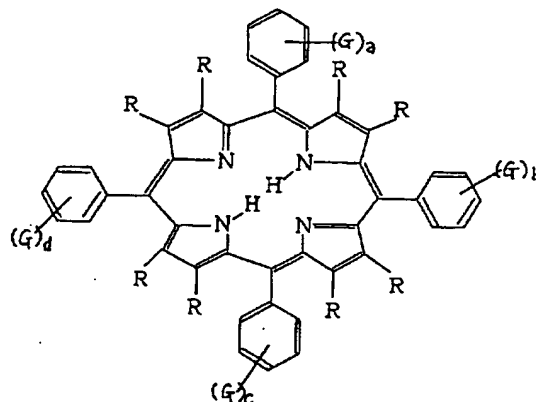
ダイナミックレンジに及ぼす可塑剤の影響
TPP/EC 1.68×10^{-6} mol/g-EC

各曲線に付した数字は
TPP1に対する可塑剤の添加量を示す。

【特許請求の範囲】

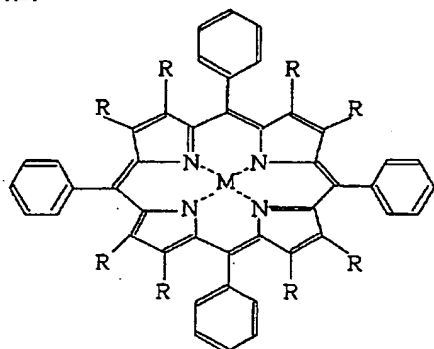
【請求項 1】 下記一般式 (A) で表されるテトラフェニルボルフィリンもしくはその誘導体または下記一般式 (B) で表されるテトラフェニルボルフィリンもしくはその誘導体の金属錯体からなるガス反応性色素を用いたガス検知材において、少なくともマトリクスポリマ及び*

一般式(A)



【化 2】

一般式(B)



ただし、前記一般式 (A) において、R は水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシル基の中から選ばれるいずれか 1 種の置換基を表し、G は存在する 4 個のフェニル基に置換しているハロゲン原子、水酸基、スルホン酸基、カルボキシル基、アルコキシル基、アミン基の中から選ばれるいずれか 1 種の置換基を表し、a、b、c、d は 0~5 の間の整数であってそれぞれ同じであっても異なっても良く、G の各フェニル基における置換位置も同じであっても異なっても良く、また前記一般式 (B) において、M は遷移金属を表し、R は水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシル基の中から選ばれるいずれか 1 種の置換基を表す。

【請求項 2】 被検知ガスに、請求項 1 のガス検知材を接触させ、該ガス検知材が生ずる色変化を測定することにより、ハロゲンガス、ハロゲン化水素ガス、酸性ガス、酸化性ガス、塩基性ガス、有機酸ガスの内少なくとも

*感度調節剤を有することを特徴とするハロゲンガス、ハロゲン化水素ガス、酸性ガス、酸化性ガス、塩基性ガス、有機酸ガスの内少なくとも 1 のガスを検知するガス検知材。

【化 1】

も 1 のガスを検知することを特徴とする前記ガスの検知方法。

【請求項 3】 ハロゲンガス、ハロゲン化水素ガス、酸性ガス、酸化性ガス、塩基性ガス、有機酸ガスの内少なくとも 1 のガスを含む被検知ガスの通路に、請求項 1 のガス検知材を配置したことを特徴とする前記ガスの検知装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

30 【発明の属する技術分野】 本発明は、ハロゲンガス、ハロゲン化水素ガス、酸性ガス、酸化性ガス、塩基性ガス、有機酸ガスの内少なくとも 1 を含む混合ガスから前記ガスを検出し、そのガス濃度を測定するための検知材、該検知材を用いた検知方法および検知装置に関し、特に該検知材の特性を改良することに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来から空気などのような混合ガス中に含まれる有害ガスを検出するためには種々の手段が提案されている。混合ガス中の成分ガスの検出は液中の成分の検出の場合と違って比較的難しく、精度の高い測定が難しい。また、特表平 5-505871 号公報には、ある種のガスに曝されたときに色もしくは導電度に変化することを利用するガスセンサーとして、(モノ、ジあるいはトリ)アザテトラベンゾボルフィリンを含み、このボルフィリンがクロム (3 価)、バナジウム、マンガン、コバルトあるいは鉄 (3 価) を含むものであるものを示している。これらのガスセンサーは、その物質があるガス成分に曝されたときに色もしくは導電度に変化が生じるので、その変化によりそのガス成分を検出できるが、いずれも感度があまり高くない。また、その物質の

種類によってはある程度の回復性があるとされているが、回復までの時間が一般に長く、短いものでも連続測定に使用できるようなものではない。

【0003】混合ガス中の、例えば空気中の、有害成分を迅速にかつ簡便に高い精度で検出できるようにすることは従来から強く要望されてきたところであり、また半導体製造装置などにおいて排出される排ガス中の有害成分、例えばハロゲンやハロゲン化水素の成分を排出しないために、迅速かつ簡便に精度良く有害成分を検出できる手段を提供することが望まれている。

【0004】最近発明者らは、テトラフェニルボルフィリンやテトラフェニルボルフィリン誘導体あるいはそれらの金属錯体がハロゲンガス、ハロゲン化水素ガス、酸性ガス、酸化性ガス、塩基性ガス、有機酸ガス（以下、ハロゲンガス、ハロゲン化水素ガスなどと略記することがある。）に対するガス反応性色素であることを見出し、このガス反応性色素を用いて、ハロゲンガス、ハロゲン化水素ガスなどと接触することによるガス反応性色素の発色スペクトルの変化とガス濃度との関係から一次直線的な検量線を作成して、ガス濃度を検知する技術について検討した。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、ハロゲンガスやハロゲン化水素ガスなどと例えばテトラフェニルボルフィリンを接触させ、テトラフェニルボルフィリンの発色スペクトルのピークの高さの変化からハロゲンガスやハロゲン化水素ガスなどのガスの濃度を検知しようすると、発色スペクトルピーク変化量と被検ガスの濃度変化量との関係が一次直線的になる被検ガスの濃度範囲が非常に狭く、広い濃度範囲にわたる正確な検量線を作成することができないこと、また飽和に達した発色スペクトルピークの高さが低く十分精度の高い検量線を作成することができないことが判明した。従って、対象ガスについてガス濃度と発色スペクトルピークの高さから検量線を作成しても、検出濃度の精度が悪く、また正確な検量線を利用できる濃度範囲が狭いため測定したい濃度範囲と合致しない等の問題があった。

【0006】このため、ハロゲンガスやハロゲン化水素ガスなどの対象ガスの濃度を検量線が利用できる濃度に

まで希釈あるいは濃縮して調整せざるを得ないが、ガスの場合濃度を正確に調整することは困難であり、ましてガスの濃度を調整しながら、連続して測定しようとすることは極めて困難であった。本発明者らは、先に、ガス反応性色素を含む検知材を用いるハロゲンガスなどのガス濃度測定方法において、検知材中に含有させるガス反応性色素の濃度を変えた複数の検知材を用いて測定できるガス濃度の範囲を広げる方法についても検討した。しかし、この方法は複数の検知材を使用するという不便があった。

【0007】本発明は、前記従来の技術の欠点を克服し、発色スペクトルピーク変化量と被検ガスの濃度変化量との関係が一次直線的になる被検ガスの濃度範囲を広く、かつ発色スペクトルピークが飽和する高さを大きくして、被検知ガスの測定可能濃度範囲を広げることができるガス検知材、該検知材を用いた検知方法および検知装置を提供するものである。

【0008】

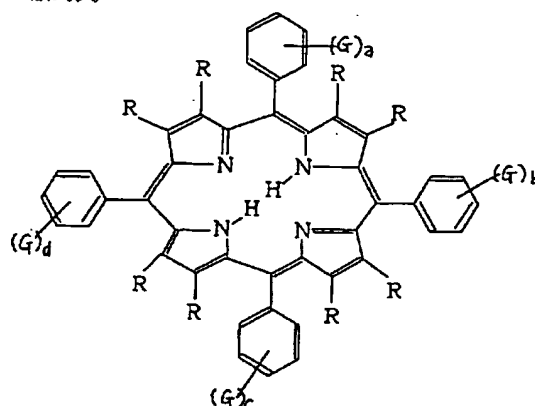
【課題を解決するための手段】本発明者らは、先に検討したガス反応性色素を用いるハロゲンガスなどのガス検知材について、さらに検討を続けた結果次の様な事実を見出した。すなわち、ガス反応性色素をマトリクスポリマと混合した検知材に可塑剤等を添加することにより、被検知ガスの単位濃度範囲に対し、該検知材の発色スペクトルピーク変化量が大きくなったことを見出し、この事実に基づいて本発明に達した。

【0009】すなわち、本発明は、下記的手段により前記の課題を解決することができた。

(1) 下記一般式(A)で表されるテトラフェニルボルフィリン(以下、TPPとも記す)もしくはその誘導体または下記一般式(B)で表されるTPPもしくはその誘導体の金属錯体からなるガス反応性色素を用いたガス検知材において、少なくともマトリクスポリマ及び感度調節剤を有することを特徴とするハロゲンガス、ハロゲン化水素ガス、酸性ガス、酸化性ガス、塩基性ガス、有機酸ガスの内少なくとも1のガスを検知するガス検知材。

【0010】

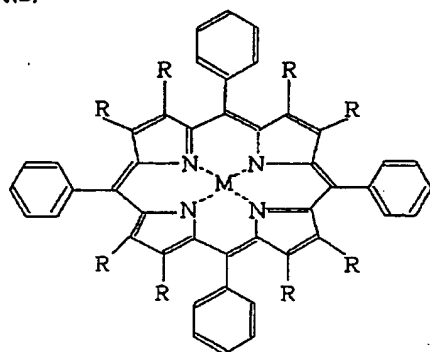
【化3】



【0011】

【化4】

一般式(B)



【0012】ただし、前記一般式(A)において、Rは水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシ基の中から選ばれるいずれか1種の置換基を表し、Gは存在する4個のフェニル基に置換しているハロゲン原子、水酸基、スルホン酸基、カルボキシ基、アルコキシ基、アミン基の中から選ばれるいずれか1種の置換基を表し、a、b、c、dは0～5の間の整数であってそれぞれ同じであっても異なっても良く、Gの各フェニル基における置換位置も同じであっても異なっても良く、また前記一般式(B)において、Mは遷移金属を表し、Rは水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシ基の中から選ばれるいずれか1種の置換基を表す。

【0013】(2)被検知ガスに、前記(1)のガス検知材を接触させ、該ガス検知材が生ずる色変化を測定することにより、ハロゲンガス、ハロゲン化水素ガス、酸性ガス、酸化性ガス、塩基性ガス、有機酸ガスの内少なくとも1のガスを検知することを特徴とする前記ガスの検知方法。

(3)ハロゲンガス、ハロゲン化水素ガス、酸性ガス、酸化性ガス、塩基性ガス、有機酸ガスの内少なくとも1のガスを含む被検知ガスの通路に、前記(1)のガス検

知材を配置したことを特徴とする前記ガスの検知装置。

【0014】前記”被検知ガスの測定可能濃度範囲を広げること”とは、本発明のガス検知材のダイナミックレンジを広げ、該ガス検知材を用いて広い濃度範囲にわたって被検知ガスの濃度を測定できるようにすることであり、さらに詳しく説明すれば、本発明のガス検知材を用いて、ガス検知材に濃度の異なる被検知ガスを接触させ、検知材の色(スペクトル)の変化と被検知ガスの濃度との関係を特性曲線として表した場合、スペクトル変化量と被検知ガスの濃度との関係が一次直線的になる被検知ガスの濃度範囲を広げることができるということである。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明のガス検知材に使用されるガス反応性色素の分子構造を示す一般式(A)について説明すると、一般式(A)のポルフィリン核に属する4つのピロール環に置換している置換基Rは水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシ基を表し、ポルフィリン核についている4つのフェニル基に置換している置換基をそれぞれ(G)_a、(G)_b、(G)_c、(G)_dとすると、置換基の数a、b、c、dは0～5の間の整数であり、同じであっても異なっても良い。また4つのフェニル基に置換している置換基の位置も同じであっても異なっても良い。またGとしてはハロゲン原子、水酸基、スルホン酸基、カルボキシ基、アルコキシ基、アミン基の中から選ばれるいずれか1種の置換基が挙げられる。前記RおよびGが共に水素原子である時、ガス反応性色素はテトラフェニルポルフィリンであることはいうまでもない。

【0016】また、本発明のガス検知材に使用されるガス反応性色素の分子構造を示す一般式(B)についてすると、一般式(B)のポルフィリン核に属する4つのピロール環に置換している置換基Rは水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシ基を表す。またMは遷移金属原子を表し、遷移金属としては亜鉛、銅、鉄、ニッケル、コバルト、マンガン、チタン、アルミニウム等を表し、特に亜鉛、コバルト、鉄、が好ましい。

ここで、ハロゲン原子とはF、Cl、Br、I、Atをいう。

【0017】本発明のガス検知材に使用されるガス反応性色素は、ハロゲンガス、ハロゲン化水素ガス、酸性ガス、酸化性ガス、塩基性ガス、有機酸ガスのようなガス（被検知ガス）と反応することにより、色素分子の電子状態に変化を生じるため、前記ガス反応性色素をマトリクスポリマおよび感度調節剤を主体とする媒体とともに溶媒に溶解し、検知材を製作し、該検知材に被検知ガスを接触させ、前記検知材の素子上に担持されている反応性色素において生ずる変化を、前記検知材に光を照射し、照射した光の検知材透過光若しくは検知材反射光のスペクトルの変化として測定する。以下には、これを単に反応性色素のスペクトルの変化を測定するという。このようにしてガス反応性色素がガスと接触した際の色の変化は反応性色素のスペクトルのピークの変化として測定できる。本発明において、反応性色素に生ずる変化を、検知材透過光若しくは検知材反射光のスペクトルの変化として測定するために、検知材に照射する光は、自然白色光、ハロゲンランプ光の外、単色光（複数の単色光）であっても良い。

【0018】ガス反応性色素の「元の色」、すなわち前記ガスと接触していない時の色素のスペクトルピークの位置及びその高さ、及び「反応により変わる色」、すなわち前記ガスと接触した際に起こる色素のスペクトルピークの位置及びその高さの変化はガス反応性色素の種類によって相違する。さらに、本発明のガス検知材に使用されるガス反応性色素は、その種類により、また被検知ガスの種類により、その色素のスペクトルピークの位置及びその高さは変化するが、その変化は可逆的であり、従ってガス反応性色素のスペクトルピークの位置及びその高さの変化は可逆的であり、かつ回復が早いために連続測定をすることができる。色濃度の測定によって、測定対象中の被検物質の濃度を測定する場合、測定値の再現性が非常に重要な因子であるが、再現性の良い測定値を得るには、検出光の波長を変えて被検物質による検出光の光濃度の変化を観測し、すなわち被検物質によるスペクトルを観測してスペクトルのピークを見出し、そのピーク値を示す波長の光を検出光として被検物質の色濃度を測定すると再現性の良い測定値が得られるのが一般的である。

【0019】本発明のガス検知材に使用されるマトリクスポリマや感度調節剤としては、ガス反応性色素を溶解する溶媒に溶解し、透明でガス反応性色素の吸収波長に特別の吸収ピークをもたない高分子物質や感度調節剤ならば特に制限されない。このような高分子物質を例示すると、ナフィオン、エチルセルローズ、エトオキシエチルセルローズ、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、変性澱粉、ポリビニルピロリドン、ビニルピロリドン共重合体、ポリメチルビニルエーテ

ル、メチルビニルエーテル共重合体などを挙げることができる。また、前記高分子物質と混合・希釈する感度調節剤としては可塑剤等が挙げられ、可塑剤の具体例としては、フタル酸ジブチルやフタル酸ジエチルヘキシル（フタル酸ジオクチルともいう。）等のフタル酸系、エチルフタリルエチルグリコレートやブチルフタリルエチルグリコレート等のグリコレート系、リン酸トリブチルやリン酸トリクレジル等のリン酸系等の可塑剤を挙げることができる。上記の可塑剤が、本発明における感度調節剤として作用する機構については明らかではないが、可塑剤の添加により被検知ガスのマトリクスポリマー内への透過性が向上し、被検知ガスとガス反応性色素との反応が活発化するためと推測される。

【0020】本発明のガス検知材の形態としては、少なくともガス反応性色素、マトリクスポリマおよび感度調節剤を有するものであれば、特に限定されず、樹脂様組成物そのものであってもよく、また、該樹脂様組成物を担体に担持させたものであってもよい。使用する担体としては、アルミナ基板、ガラス板、光ファイバの他紙、ガラスビーズ、シリカゲルが好ましいがこれに制限されるものではない。本発明の検知材を用いた被検知ガスの検知方法としては、被検知ガスに、該ガス検知材を接触させ、該ガス検知材が生ずる色変化を測定することにより、ハロゲンガス、ハロゲン化水素ガス、酸性ガス、酸化性ガス、塩基性ガス、有機酸ガスの内少なくとも1のガスを検知することを特徴とする方法であれば特に限定されない。

【0021】色変化を測定する方法としては、該検知材の発色濃度を肉眼観察により比較することもできるが、好ましくは、以下の方法が挙げられる。

(1) 前記ガス反応性色素において生ずる色の変化の測定を、前記検知材に照射する光のスペクトルの変化として測定する方法。

(2) 前記ガス反応性色素において生ずる色の変化の測定を、前記検知材に光を照射した状態でを行い、生じる吸光量変化を透過光若しくは反射光として測定するか、又は蛍光量変化を測定する方法。

(3) 前記ガス反応性色素の色の変化の測定を、前記検知材に光を照射した状態でを行い、透過光若しくは反射光として測定する際に、複数の波長における色変化1測定する方法。

(4) 前記ガス反応性色素の色の変化の測定を、前記検知材に光を照射した状態でを行い、透過光若しくは反射光として複数の波長における色変化を測定する際に、複数の波長の色変化の差を測定することにより行う方法。

【0022】本発明の検知材を用いた検知装置としては、被検知ガスの通路に該ガス検知材を配置した構成のものであれば特に限定されないが、具体的には図4に示すように、測定セル1中の担体である基板2の上にTPPとエチルセルローズとを混合した溶液を塗布・乾燥し

て作成した検知材3を設置し、その検知材3の担体である基板2の正面にハロゲンランプ6からの光を光ファイバーで導いて照射する投光受光部7を設け、そこから投光し、検知材3の基板2で反射する光をその受光部で受け、その受光部からの信号をマルチ測光検出器8に導くように構成し、測定セル1へ試料ガス4を通して、反応にともなうTPPの反射スペクトルの変化をマルチ測光検出器8で測定し、その測定結果をパソコン9へ導入して処理する装置等が挙げられる。また、別の検知装置としては図示しないが、例えば、TPPとエチルセルローズとを混合した溶液を光ファイバー上に塗布・乾燥して、検知材を構成し、これをガス導管内に設けて、塩化水素を含有する試料ガスを通し、その検知材にハロゲンランプからの光を光ファイバー内に入射して、光ファイバーから出た光を検出器で検出して測定する形式のものとすることができる。或いはまた、1台でこれらの機能を共存させることもできる。

【0023】

【実施例】以下に、本発明を実施例にて詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

実施例1

TPP (分子量を610とする。)、マトリックスポリマとしてエチルセルローズ (EC) と可塑剤としてフタル酸ジエチルヘキシル (分子量は390とする。) を用い、エチルセルローズ1gに対し無可塑からフタル酸ジエチルヘキシルの添加量を数段 (0.033g、0.066g、0.33g、0.87g) の範囲に変えて可塑化したマトリックスにTPPを 1.68×10^{-5} モル添加して調製した検知層をアルミナ基板上に設けた検知材を作製した。

【0024】前記無可塑から0.87gまで5段階に可塑化したエチルセルローズをマトリックスとしてTPP含有させた5種の検知材を、図4に示すガス検知装置に備えつけた。これらの検知材に濃度を変えたハロゲン化水素を含む混合ガス (測定対象ガス) を接触させ、かつ450nmの光を照射し、その透過光 (反射光) の吸光度を測定したところ、図1に示したような (吸光度/HCl濃度) 関係特性曲線を得た。図1の吸光度-HCl濃度の特性曲線から分かるように、TPPと併用する可塑剤が多いほど、吸光度 (発色スペクトルピーク変化量) と被検ガスの濃度変化量との関係の一次直線化がより顕著になり、その勾配も大きく、感度 (発色スペクトルピークが飽和する高さ) も大きくなる。図1のTPP:可塑剤=1:134の検知材は、吸光度 (発色スペクトルピーク変化量) と被検ガスの濃度変化量との関係の一次直線的になるHCl濃度範囲は、0~5ppmの範囲である。しかし、マトリックスポリマおよびTPPの総量に対し、可塑剤濃度を適宜小さくすることにより、その範囲を広くすることができると考えられる。

【0025】実施例2

可塑剤を含むガス検知材と可塑剤を含まないガス検知材における光吸収スペクトルの特性を比較した。

・可塑剤を含まないガス検知材

マトリックスポリマとして無可塑のエチルセルローズ1gを用い、エチルセルローズ中に発色性色素としてテトラフェニルボルフィリン (TPP) を 1.6×10^{-5} mol (1.6×10^{-5} mol/g-エチルセルローズ) を含有させてガラス基板上に塗布・乾燥して検知材を作製し、この検知材を図4に示した検知装置の測定セル中に置き、測定セルに「塩化水素ガスを1ppm、2ppm、5ppm、10ppm、20ppm」含有せしめたN₂ガスをTPPにそれぞれ接触させた場合を、N₂ガスだけを接触させた場合 (バックグラウンド) と対比して、各波長における反射率 (バックグラウンドにおいて100%) を測定すると、図2にみるような結果となる。図2よりわかるように、450nmおよび650nm付近の吸収ピークをもつ反射スペクトルが得られる。しかし、この吸収ピークの変化は小さく、この測定からは精度の良い検量線は得られない。

【0026】・可塑剤を含むガス検知材

前記TPP濃度が 1.6×10^{-5} mol/g-エチルセルローズの検知材のマトリックスポリマを0.87gのフタル酸ジエチルヘキシルで可塑化したエチルセルローズとした。この検知材を図4に示した検知装置の測定セル中に置き、具体例1の場合と同様に測定セルに「塩化水素ガスを0.5ppm、1ppm、2ppm、4ppm、8ppm、20ppm」含有せしめたN₂ガスをTPPにそれぞれ接触させた場合を、N₂ガスだけを接触させた場合 (バックグラウンド) と対比して、各波長における反射率 (バックグラウンドにおいて100%) を測定すると、図3にみるような結果となる。図3よりわかるように、450nmおよび650nm付近の吸収ピークがより大きくなった反射スペクトルが得られる。吸収ピークが大きくなったことにより、被検知ガスの濃度の差をより確実に知ることができる。

【0027】図2と図3とを比較すると、可塑化エチルセルローズを媒体として製作した検知材の方が (図1のTPP:可塑剤=1:0と1:134の関係曲線からもわかるように) 反射スペクトルの吸収ピークが大きく、精度の良い濃度測定ができる。

【0028】

【発明の効果】本発明のガス検知材は、マトリックスポリマ中に感度調節剤として可塑剤等を含むことにより、発色スペクトルピーク変化量と被検ガスの濃度変化量との関係が一次直線的になる被検ガスの濃度範囲を広く、かつ発色スペクトルピークが飽和する高さを大きくして、被検知ガスの測定可能濃度範囲、即ちダイナミックレンジを広げることができた。

【図面の簡単な説明】

50 【図1】TPP濃度が 1.68×10^{-5} mol/g-E

Cの検知材が塩化水素含有窒素ガスと反応した際の、光の吸光度と塩化水素濃度の関係を示したグラフ。

【図2】TPP濃度が $1.68 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ —無可塑ECの検知材が塩化水素含有窒素ガスと反応した際の、光の反射率の変化を光の波長との関連で示したスペクトルグラフ。

【図3】TPP濃度が $1.68 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ —可塑化ECの検知材が塩化水素含有窒素ガスと反応した際の、光の反射率の変化を光の波長との関連で示したスペクトルグラフ。

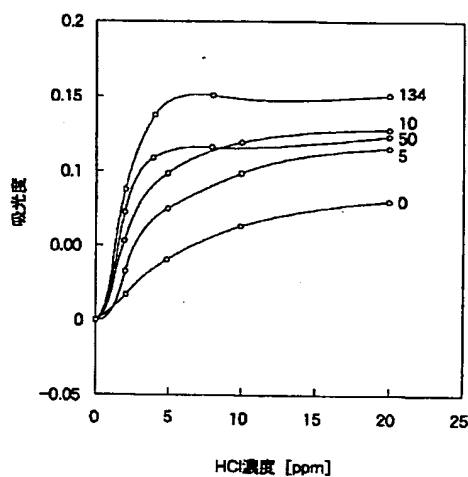
【図4】光反射形式の本発明の検知装置の1例を示す

図。

【符号の説明】

- 1 測定セル
- 2 基板
- 3 検知材
- 4 試料ガス
- 5 排ガス
- 6 ハロゲンランプ
- 7 投光受光部
- 8 マルチ測光検出器
- 9 パソコン

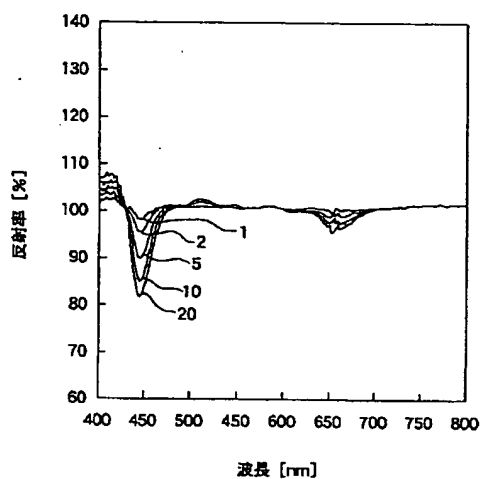
【図1】



ダイナミックレンジに及ぼす可塑剤の影響
TPP/EC $1.68 \times 10^{-5} \text{ mol/g-EC}$

各曲線に付した数字は、
TPP1に対する可塑剤の添加量を示す。

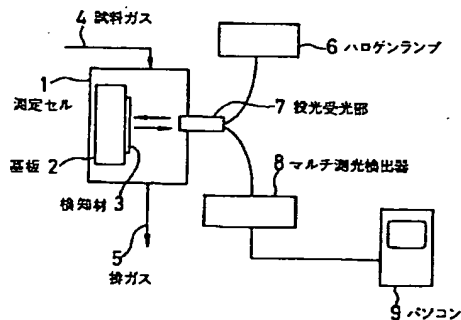
【図2】



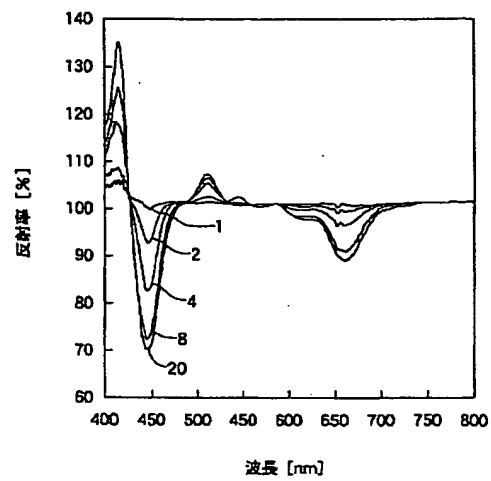
TPP/EC $1.86 \times 10^{-5} \text{ mol/g-EC}$
可塑剤=0

各ピークに付した数字は
被検ガスのHCl濃度(ppm)の数値を示す。

【図4】



【図3】



TPP/EC 1.68×10^{-5} mol/g-EC
TPP : 可塑剤 = 1 : 34

各ピークに付した数字は
被検ガスHCl濃度(ppm)の数値を示す。